11 Veröffentlichungsnummer:

0 254 208

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 87110283.6

22 Anmeldetag: 16.07.87

(51) Int. Cl.³: C 11 D 1/825

30 Prioritāt: 24.07.86 DE 3625078

(4) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 27.01.88 Patentblatt 88/4

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr. Stifterstrasse 10 D-4020 Mettmann(DE)

72) Erfinder: Asbeck, Adolf Am Langen Weiher 51 D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Stanislowski, Detlev Ruhrstrasse 8 D-4020 Mettmann(DE)

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(111)

Schaumarme und/oder schaumdämpfende Tensidgemische und ihre Verwendung.

(5) Schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyalkylenglykolethern längerkettiger Alkohole, enthaltend die Komponenten I, II und gewünschtenfalls III: in den angegebenen Mengenverhältnissen

I) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I

$$R_1 - O - (CH_2CH_2O)_n - R_2$$
 (I)

in der R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

II) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II

$$R_3 - O - (CH_2CH_2O)_x - (CH_2 - CHO)_y - H$$
 (II)

CH₃

in der

 $\ensuremath{R_3}$ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-At men,

x eine Zahl von 1 bis 3 und y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

sowie

III) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III

$$R_4 - O - (CH_2CHO)_2 - H$$

CH₃

in der

Courdes Busine Company Ltd

R₄ einen ge[‡]adkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten. D 7664 EP
Henkel KGaA
Henkelstr. 67
4000 Düsseldorf, den 24.06.1987

HF/Gδ/KK

Patentanmeldung

D 7664 EP

"Schaumarme und/oder schaumdämpfende Tensidgemische und ihre Verwendung"

Wäßrige Reinigungsmittel für die Verwendung in Gewerbe und Industrie, insbesondere solche für die Reinigung von Metall-, Glas-, Keramik- und Kunststoffoberflächen, enthalten in der Regel Wirkstoffe, die in der Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzusteuern. Der Einsatz insbesondere von schaumarmen bzw. schaumdämpfenden tensidischen Hilfsstoffen ist in den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den zu reinigenden Substraten abgelösten und in Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen Schaumbildner wirken. Besonders wirkt sich das bei schnell laufenden Reinigungsmaschinen, zum Beispiel bei maschinellen Flaschenreinigungsanlagen, aus oder bei Anwendungen, bei denen die Reinigungsflotte unter hohem Druck auf die zu reinigenden Oberflächen aufgesprüht wird, beispielsweise beim Spritzreinigen.

Mit gutem Erfolg werden seit langem als schaumarme bzw. schaumdrückende Zusätze mit Tensidwirkung Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbindungen eingesetzt, die vorzugsweise mehrere reaktive Wasserstoffatome im Molekül besitzen. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole (siehe DE-PS 12 80 455 und DE-PS 16 21 592) und an aliphatische Polyamine (siehe DE-PS 12 89 597 und DE-PS 16 21 sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylendiamin (siehe

Diese Praxis : bewährt. der 569) in **DE-PS 19** auten Alkylenoxidanlagerungsprodukte neben einer besitzen schaumdrückenden bzw. -dämpfenden Wirkung auch die für die Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Die Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht ausreichend biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vorschriften (RVO zum Waschmittelgesetz) zu genügen.

Aufgabe aus. der von Erfindung geht vorliegende Die Hilfsstoffe mit schaumdämpfende schaumdrückende bzw. anwendungstechnische aufzufinden, deren Tensidcharakter Eigenschaften denen der Mittel des Standes der Technik zumindest gleich kommen, die darüber hinaus aber auch noch die geforderte Die Erfindung Abbaubarkeit besitzen. biologische insbesondere Mittel der genannten Art zur Verfügung stellen, die wirkungsvoll auch in dem niedrigen Temperaturbereich unterhalb etwa 50 °C eingesetzt werden können, der bisher selbst mit den besten einschlägigen Hilfsstoffen nur schwer zu bewältigen ist.

endgruppenverschlossene sind DE-OS 15 951 33 Polyethylenglykolether beschrieben, die in den beschriebenen Anwendungsgebieten mit Vorteil eingesetzt werden können und zudem biologisch abbaubar sind. In dem praktischen Einsatz hat sich jedoch gezeigt, daß diese Verbindungen aus der zitierten Offenlegungsschrift ihre beste Wirksamkeit bei Temperaturen von darunter etwa 50 °C ab entfalten, während im Schaumverhaltens des Verbesserungen. Temperaturbereich erscheinen. wünschenswert dann insbesondere Reinigungsverfahren eingesetzt werden, die aus der Mechanik der eingesetzten Verfahrensmaßnahmen die Schaumbildung besonders begünstigen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die im folgenden beschriebenen Tensidmischungen bereits im Temperaturbereich ab +10 °C gut wirksam sind, gleichzeitig aber die Möglichkeit eventuell auftretende Schaumprobleme sicher beherrschen. Netzmittelgemische der erfindungsgemäßen und im nachfolgenden beschriebenen Art können also beispielsweise Schwierigkeiten bewältigen, die beim sogenannten Kaltanfahren von Flaschenreinigungsanlagen auftreten. Vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Tensidmischungen auch als schaumarme Netzmittel für Hochdruckspritzreiniger verwenden, die kaltspritzbar sind.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform schaumarme bzw. schaumdampfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder Polyalkylenglykolethern längerkettiger wasseremulgierbaren Alkohole, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß diese Tensidgemische die nachfolgend angegebenen Komponenten 1, 11 und gewünschtenfalls 111 in den nachfolgend ebenfalls ausgewiesenen Mengenverhältnissen enthalten Mengenverhältnisse in Gew.-% beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung der Komponenten von 1 bis III:

1) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I

$$R_1 - O - (CH_2CH_2O)_D - R_2$$
 (1)

in der R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

- 4 -

11) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II

$$R_3 - O - (CH_2CH_2O)_x - (CH_2-CHO)_y - H$$
 (11)

CH₃

in der

R₃ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

x eine Zahl von 1 bis 3 und y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

sowie

111) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III

$$R_{\mu} - O - (CH_2CHO)_z - H$$
 (III)

CH3

in der

R₄ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Bevorzugt liegen die Gewichtsanteile der Komponenten I bis III innerhalb der folgenden Mengenbereiche:

Verbindungen der allgemeinen Formel I 50 bis 80 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formel II 10 bis 25 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formel III 0 bis 20 Gew.-%.

Der Rest R_1 in den Verbindungen der allgemeinen Formel I bedeutet in der bevorzugten Ausführungsform einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 12 bis 18 C-Atomen, während der bevorzugte Rest R_2 in diesen Verbindungen der allgemeinen Formel I den Butylrest bedeutet. In den Verbindungen der allgemeinen Formel II ist die bevorzugte Bedeutung für den Rest R_3 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 12 bis 14 C-Atomen, während die bevorzugte Kettenlänge für den Rest R_4 in den Verbindungen der allgemeinen Formel III bei 16 bis 18 Kohlenstoffatomen liegt.

Reste R_1 , R_2 und R_{II} sind Reste entsprechender längerkettiger Alkohole, wobel in einer welterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gilt, daß Alkoholschnitte, wie sie bei der Synthese solcher Alkohole in der Praxis anfallen, besonders geeignet sind, wobei dann wenigstens der überwiegende Anteil der konkret in diesen Alkoholschnitten vorliegenden individuellen Komponenten angegebenen C-Zahlbereichen den Es entsprechen. sind entsprechende Synthesealkohole, insbesondere aber entsprechende Fettalkohole Fettalkoholgemische geeignet, wie sie in bekannter Weise aus der Umwandlung natürlicher Fette und/oder Öle anfallen.

2

Ein besonders geeigneter Alkoholschnitt für den Rest R_1 in den Verbindungen der allgemeinen Formel I kann sogenannter "LT-Kokosalkohol" sein, der die folgende Kohlenstoffkettenlängenverteilung – bei durchweg gesättigten Kohlenwasserstoffresten – zeigt

C ₁₀	0	bis	3	용
C ₁₂	48	bis	58	8
C ₁₄	19	bis	24	용
C ₁₆	9	bis	12	용
C ₁₈	11	bis	14	8.

Für den Rest R₃ in den Verbindungen der allgemeinen Formel II besonders geeignete Alkoholschnitte sind durch den sogenannten "LS-Kokosalkohol" mit der folgenden Kohlenstoffkettenlängenverteilung gekennzeichnet – ebenfalls durchweg gesättigte Kohlenwasserstoffreste:

C ₁₀		0	bis	2	용
C ₁₂		70	bis	75	용
C ₁₄	•	24	bis	30	용
C ₁₆		0	bis	2	용.

Als Rest R_{μ} in den Verbindungen der allgemeinen Formel III ist insbesondere ein Oleylalkoholschnitt mit der folgenden Kohlenstoffkettenlängenverteilung und einer Jodzahl im Bereich von 40 bis 110 geeignet:

C ₁₂	0	bis	2	8
C ₁₄	0	bis	9	ક
C ₁₆	2	bis	33	윰
C ₁₈	60	bis	95	용
C ₂₀	0	bis	3	8.

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I kann analog zu den in der DE-OS 33 15 951 enthaltenen Angaben Abweichung, daß der mit iedoch erfolgen, Ethoxilierungsgrad n dem Zahlenwert von 7 bis 12 entspricht, während erfindungsgemäß n eine Zahl von 3 bis 7 bedeutet. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Polyglykolether der können also entsprechende Fettalkohole genannten Kohlenstoffzahl einzeln oder Oxoalkohole der setzt diese Alkohole Gemisch eingesetzt werden. Man Ethylenoxid im Molverhältnis von 1 : 7 bis 1 : 7 um und Reaktionsprodukt erhaltenen im verethert anschließend die vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxilierungsbedingungen, geeigneten alkalischen von Gegenwart in vorzugsweise

D 7664 -7 -

Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten durchgeführt, C_o-Alkylhalogeniden beispielsweise mit n-Butyljodid, sec.-Butylbromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid n-Octylchlorid. Bevorzugt sind hier wie angegeben die entsprechenden C_{μ} -Alkylhalogenide. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Akali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Ausgangsalkohole bzw. Alkoholgemische mit Ethylenoxid und Propylenoxid (Verbindungen der allgemeinen Formel II) bzw. mit Propylenoxid (Verbindungen der allgemeinen Formel III) unter den bekannten Alkoxilierungsbedingungen.

Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Tensidmischungen liegt nach den gesetzlichen Bestimmungsmethoden (OECD-Screeningtest, OECD, Paris 1976 (26181)) über 80 % BiAS-Abnahme bei BSB#CSB-Werten von größer 60 %.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform den Einsatz der eingangs beschriebenen schaumarmen bzw. schaumdämpfenden Tensidmischungen im Rahmen von Reinigungsmitteln, die insbesondere für die wäßrig-tensidische Reinigung von harten Oberflächen zum Einsätz kommen sollen. betroffen Gebiet ist hier das aufgrund Reinigungsvorgänge, bei denen der eingesetzten Mechanik und/oder der abzulösenden Verunreingung mit erhöhter wobei Schaumbelastung rechnen ist, hier insbesondere zu

mechanische Reinigungsverfahren, wie die Spritzreinigung oder andere mit Hochdruckanwendung reinigende Wasch- bzw. Spülverfahren in Betracht kommen. In einer besonders wichtigen Ausführungsform finden dabei die erfindungsgemäßen Netzmittelmischungen in solchen Reinigungsmitteln Einsatz, die auch für die Anwendung bei Waschtemperaturen unterhalb 50 °C, insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 50 °C, Verwendung finden sollen.

Der erfindungemäße Begriff "Reinigungsmittel" umfaßt dabei einerseits die gebrauchsfertigen wäßrigen Lösungen der entsprechenden Wirkstoffbestandteile, andererseits aber auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und/oder festen Wirkstoffmischungen. Im einzelnen gelten hier die allgemeinen Angaben des Standes der Technik.

So enthalten beispielsweise Reinigungsmittel für den Bereich der maschinellen Flaschenreinigung oder allgemein für die Spritz-Netzmitteln übliche Hochdruckreinigung neben weitere nämlich Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Bestandteile, Korrosionsinhibitoren und ggf. Alkalien oder Säuren, antimikrobielle Wirkstoffe und/oder organische Lösungsmittel. Als mögliche Netzmittel kommen - zusätzlich zu den erfindungsgemäß beschriebenen Netzmittelgemischen nichtionogene oberflächenaktive Substanzen, wie Polyglykolether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, werden. und Carbonsäureamide erhalten Fettamine und und Alkalimetall-, Amin-Netzmittel. wie anionenaktive Alkylschwefelsäuren, Fettsäuren, Alkylolaminsalze von Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An die Komplexbildnern können Gerüstsubstanzen und Alkalimetallorthophosphate, allem Reinigungsmittel vor -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate Nitrilotriessigsäure, Zitronensāure, -glukonate sowie und

Ethylendiamintetraessigsäure,

1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsaure,

Aminotri(methylenphosphonsäure)

und .

z.B.

Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure),

Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie

Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und Kaliumhydroxid. besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe, und freie Alkylolamine enthalten.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können schwach sauer bis stark alkalisch sein.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidmischungen werden den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2.500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, ausmacht.

In den nachfolgenden Beispielen sind zunächst 6 schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre (Beispiele 1 bis 6) aufgezählt und gegenübergestellt einer Reihe von konstitutionell ähnlichen, jedoch nicht der erfindungsgemäßen Definition entsprechenden Stoffen bzw. Stoffgemischen (Vergleichsbeispiele 1 bis 6).

In dem im nachfolgenden beschriebenen Standardtest zur Prüfung der entschäumenden bzw. schaumdämpfenden Wirkung werden die Stoffgemische gemäß der Erfindung mit den Stoffgemischen aus den Vergleichsbeispielen verglichen. Dabei zeigt sich, daß fast durchweg die erfindungsgemäßen Stoffgemische ein besseres

Antischaumverhalten zeigen als die Materialien aus den Vergleichsbeispielen.

Neben der Schaumbewertung ist allerdings für die Praxis ein gleichzeitig einsetzbar, wenn es dann Produkt nur befriedigendes Emulgiervermögen aufweist. Zur Beurteilung dieses Tenside bestimmenden werden die zu Parameters Natronlauge wäßriger Gew.-%iger Tensidgemische in 1 Raumtemperatur jeweils in einer Tensidmenge von 0,1 bis 1 Gew.-% emulgiert. Nur solche Produkte, die hier nicht aufrahmen, sind für den praktischen Einsatz geeignet.

Die Berücksichtigung dieses zusätzlichen Parameters zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Stoffgemische gemäß Beispielen 1 bis 6 über diejenigen der Vergleichsbeispiele 1 bis 6.

Die Prüfung der Entschäumungswirkung wird unter den folgenden Bedingungen vorgenommen:

In einem doppelwandigen 2-I-Meßzylinder werden 300 ml einer 1 Gew.-8igen wäßrigen Natronlauge auf 20 °C temperiert. Diese Lösung wird mit 0,1 ml des zu bestimmenden Tensides bzw. Tensidgemisches mit entschäumender und oder schaumdämpfender Mit Hilfe einer Schlauchpumpe wird die Wirkung versetzt. Umwālzgeschwindigkeit einer mit umgepumpt. Dabei wird die Prüfflotte ca. 5 mm über dem Boden Glasrohres langen mittels eines 55 cm Meßzylinders (Innendurchmesser 8,5 mm, Außendurchmesser 11 mm), das mit langen Siliconschlauch 1,6 einen Pumpe über (Innendurchmesser 8 mm, Außendurchmesser 12 mm) verbunden ist, angesaugt und über ein zweites Glasrohr (Länge 20 cm), das an der 2.000 ml-Marke des Meßzylinders angebracht ist, in freiem Fall zurückgeführt.

Als Testschäumer dient eine 1 Gew.-Lige wäßrige Lösung des Triethanolaminsalzes von Tetrapropylenbenzosulfonat. Diese wird in Abständen von jeweils einer Minute in Mengen von jeweils 1 ml der in Umwälzung befindlichen Flotte zudosiert. Das entstehende Gesamtvolumen von Schaum und Flüssigkeit wird bestimmt. Die schauminhibierende Wirkung des jeweils eingesetzten tensidischen Materials ist um so besser, je länger der Zeitraum ist, der zum Erreichen der 2.000 ml Markierung im Meßzylinder durch das Gesamtvolumen von Flüssig- und Schaumphase benötigt wird. In nachfolgenden Beispielen 1 bis 6 sind die jeweiligen entsprechenden Zahlenwerte für diesen Zeitpunkt in Minuten bzw. Testschäumer angegeben. Gleichzeitig wird das Emulgiervermögen wie vorher beschrieben beurteilt. der wird unterschieden den 3 dabei zwischen Beurteilungen: gut, noch befriedigend, unzureichend.

in erfindungsgemäßen Die den Beispielen und den Vergleichsbeispielen angeführten Symbole "LT-", "OCENOL-" beziehen sich dabei auf die Reste R, (Verbindungen der allgemeinen Formel I), R₃ (Verbindungen der allgemeinen Formel II) und R, (Verbindungen der allgemeinen Formel III) und der Erfindungsbeschreibung entsprechen den im Rahmen angegebenen Definition zum "LT-Kokosalkohol", "LS-Kokosalkohol" bzw. zum Oleylalkoholschnitt mit der Jodzahl im Bereich von 40 bis 110.

Beispiele

Beispiel 1

60 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I

20 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

20 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 20

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 2

75 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel !

25 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

Standzeit im Entschäumungstest: 23

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 3

45 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I

15 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

40 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 19

Emulgiervermögen: noch befriedigend

-13 -

Beispiel 4

33,3 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel I

33,3 % LS-2 EO-4 PO der Formel 11

33,3 % Ocenol-2 PO der Formel III

Standzeit im Entschäumungstest: 17

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 5

60 % LT-7 EO-n-Butylether der Formel I

20 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

20 % Ocenoi-2 PO der Formei III

Standzeit im Entschäumungstest: 18

Emulgiervermögen: gut

Beispiel 6

60 % LT-5 EO-n-Butylether der Formel 1

20 % LS-2 EO-4 PO der Formel !!

20 % Ocenol-3 PO der Formel !!!

Standzeit im Entschäumungstest: 21

Emulgiervermögen: aut

Vergleichsbeispiel 1

100 % Ocenol-2 PO

Standzeit im Entschäumungstest: 18

Emulgiervermögen: ungenügend

Vergleichsbeispiel 2

100 % Ethylendiamin + 30 EO + 70 PO

Standzeit im Entschäumungstest: 5

Emulgiervermögen: gut

Vergleichsbeispiel 3

100 % LT-10 EO-n-Butylether der Formel I

Standzeit im Entschäumungstest: 9

Emulgiervermögen: gut

Vergleichsbeispiel 4

100 % LS-2 EO-4 PO der Formel II

Standzeit im Entschäumungstest: 13

Emulgiervermögen: ungenügend

Vergleichsbeispiel 5

100 % LT-7 EO-n-Butylether der Formel I

Standzeit im Entschäumungstest: 10

Emulgiervermögen: gut

Vergleichsbeispiel 6

100 % LS-3 EO-6 PO der Formel II

Standzeit im Entschäumungstest: 10

Emulgiervermögen: noch befriedigend

Im nachfolgenden sind eine Reihe von Rezepturbeispielen - erfindungsgemäße Beispiele 7 bis 13 - für den Einsatz der neuen schaumarmen bzw. schaumdämpfenden Wirkstoffgemische im Sinne der Erfindung angegeben.

Beispiel 7

Flaschenreiniger

75,0 Gew.-% Ätznatron geprillt

15,5 Gew.-% Natriummetasilikat . 5 H₂O

6,0 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

3.5 Gew.-% Tensidgemisch des Beispiels 2

Beispiel 8

Geschirreiniger (Haushalt)

43.0 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

43.0 Gew.-% Natriummetasilikat wasserfrei

5.0 Gew.-% Soda

5.0 Gew.-% Natriumwasserglas

3,0 Gew.-% Tensidgemisch des Beispiels 3

1.0 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

Beispiel 9

Geschirreiniger (Gewerbe)

43,0 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

30.0 Gew.-% Natriummetasilikat wasserfrei

22,5 Gew.-% Soda

3,5 Gew.-% Tensidgemisch des Beispiels 1

1,0 Gew.-% Trichlorisocyanursaure

Beispiel 10

Reiniger für die Milchwirtschaft

47 Gew.-% Soda

30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

D 7664 -17 -

10 Gew%	Natriumsulfat
5 Gew%	Natriummetasilikat wasserfrei
5 Gew%	Tensidgemisch des Beispiels 2
3 Gew%	Natriumdichlorisocyanurat

Beispiel 11

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein Tauchentfettungsmittel für metallische Werkstoffe folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 35 GT Natriumcarbonat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat
- 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO
- 5 CT des Tensidgemisches aus Beispiel 6

Mit einer 4-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden fettverschmutzte Formteile aus Stahl bei 40 °C im Tauchverfahren gereinigt. Die Entfettungswirkung war sehr gut; es wurde keine störende Schaumentwicklung Beobachtet.

Beispiel 12

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 30 GT Natriumcaprylat
- 10 GT Borax
- 14 GT Natriumtripolyphosphat

D 7664 -

- 10 GT Triethanolamin
- 2 GT Monoethanolamin
- 6. GT des Tensidgemisches aus Beispiel 3
- 78 GT Wasser

Mit einer 1,5-gewichtsprozentigen Lösung des Reinigungsmittels (pH-Wert 8,5) wurden Eisenoberflächen bei 30 - 40 °C im Spritzverfahren gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung trat keine störende Schaumentwicklung auf.

Beispiel 13

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung erhalten:

- 25 GT Diethanolaminsalz der Isononansäure
- 20 GT Diethanoamin
- 1 GT Benztriazol
- 4 GT des Tensidgemisches aus Beispiel 2
- 50 GT Wasser

Eine 1-gewichtsprozentige Lösung dieses Reinigungsmittels wurde bei 30 - 40 °C zur Spritzreinigung von Graugußteilen eingesetzt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

Patentansprüche

- I. Schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyal-kylenglykolethern längerkettiger Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Abmischung die nachfolgenden Komponenten I, II und gewünschtenfalls III in den angegebenen Mengenverhältnissen Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Mischung von I bis III enthalten.
 - 1) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I

$$R_1 - O - (CH_2CH_2O)_n - R_2$$
 (1)

in der R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

11) 10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II

$$R_3 - O - (CH_2CH_2O)_x - (CH_2 - CHO)_y - H (II)$$
 CH_3

in der

R₃ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen,

x eine Zahl von 1 bis 3 und

y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

sowie

III) 0 bis 40 Gew.-% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III

$$R_{\mu} - O - (CH_2CHO)_z - H$$
 (III)

CH₃

in der

 R_{ij} einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

 Tensidgemische nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten I bis III in den folgenden Mischungsverhältnissen vorliegen:

1 50 - 80 Gew. -8

11 10 - 25 Gew.-8

111 0 - 20 Gew.-%

3. Verwendung der Tensidgemische nach den Ansprüchen 1 und 2 in wäßrigen Reinigungsmitteln, die insbesondere auch für den Einsatz im Bereich der maschinellen Spritz- bzw. Hochdruckreinigung bei Temperaturen unterhalb 50 °C geeignet sind.

	•				•	•
			• •			
<i>y</i>						
i.i.						
	•		•			
						•
				4		
.a ?				6		
			•		**	
		£				
				9		`

.

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 254 208

A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87110283.6

(22) Anmeldetag: 16.07.87

(5) Int. Cl.³: **C** 11 **D** 1/825 B 01 F 17/42

(30) Priorität: 24.07.86 DE 3625078

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 27.01.88 Patentblatt 88/4

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 05.07.89

84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE 11) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr. Stifterstrasse 10 D-4020 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: Asbeck, Adolf Am Langen Weiher 51 D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Stanislowski, Detlev Ruhrstrasse 8 D-4020 Mettmann(DE)

54) Schaumarme und/oder schaumdämpfende Tensidgemische und ihre Verwendung.

(57) Schaumarme bzw. schaumdämpfende Tensidgemische auf Basis von wasserlöslichen und/oder wasseremulgierbaren Polyalkylenglykolethern längerkettiger Alkohole, enthaltend die Komponenten I, II und gewünschtenfalls III; in den angegebenen Mengenverhältnissen

I) 20 bis 80 Gew. % an Polyethylenglykolethern der allgemeinen Formel I

$$R_1 - O - (CH_2CH_2O)_n - R_2$$
 (1)

in der R₁ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 7 bedeuten,

10 bis 40 Gew.-% Alkylpolyalkylenglykol-Mischether der allgemeinen Formel II

$$R_3 - O - (CH_2CH_2O)_x - (CH_2 - CHO)_y - H$$
 (II)

CH₃

in der R3 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, x eine Zahl von 1 bis 3 und y eine Zahl von 3 bis 6 bedeuten

0 bis 40 Gew#% Alkyl-(poly)-propylenglykolether der allgemeinen Formel III

$$R_4 - O - (CH_2CHO)_z - H \tag{III}$$

CH₃

in der

R4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und z eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 87 11 0283

					L1	87 11 028
 ,		E DOKUMENTE				
(ategorie	Kennzeichnung des Dokume der maßgeblic	nts mit Angabe, soweit e hen Teile	rforderlich,	Betrifft Anspruch	. KLASSIFIKAT ANMELDUNG	
A	US-A-4 405 490 (J. * Anspruch 1 *	MAAS et al.)		1 .	C 11 D B 01 F	1/825 17/42
A	GB-A-1 445 716 (DI * Anspruch 1 *	VERSEY LTD)		1		
A	EP-A-0 180 664 (HE * Beispiele *	NKEL)		1		
A	EP-A-O 124 815 (HE * Anspruch 1; Tabel 951 (Kat. D)	NKEL) 1 * & DE-A-3 :	315	1		
A	US-A-3 684 723 (P. * Spalte 2, Zeilen 	BEST et al.) 24-35; Anspruch	n 1 *	1		
				ļ	RECHERCH SACHGEBIE	IIERTE TE (Int. Cl.4)
					C 11 D C 11 D	1/00 3/00
•						
					¥	. •
Der v	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansnriie	the erstellt			
	Recherchenort	Abschlußdatum d		<u> </u>	Prüfer	
D	EN HAAG	30-03-19		1 TETA	Z F.C.E.	
Y:vo an A:te O:ni	KATEGORIE DER GENANNTEN I n besonderer Bedeutung allein betrach n besonderer Bedeutung in Verbindun, deren Veröffentlichung derselben Kate chnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung wischenliteratur	DOKUMENTE T Entet g mit einer D egorie L	: der Erfindung zug : älteres Patentdokt nach dem Anmeld : in der Anmeldung : aus andern Gründ : Mitglied der gleic Dokument	runde liegende ument, das jedo edatum veröffer angeführtes Di en angeführtes	Theorien oder Gruch erst am oder stilicht worden ist okument Dokument	